



Zusatzpatent zum Patent: —

Kl.: 12 q, 3

Anmeldetag: 01. VIII. 1969 (WP 12 q / 141 601)

Priorität: —

Int. Cl.: C 07 c

Ausgabetag: 05. XII. 1970

Erfinder zugleich Inhaber:

Dr. Hans Baltz
Dipl.-Chem. Kurt Becker
Dr. Hermann Oberender
Dr. Dieter Timm
Bernd Lippert

Verfahren zur selektiven Hydrierung von Phthalsäuredinitrilen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur selektiven katalytischen Hydrierung von Phthalsäuredinitrilen, um wahlweise Cyanbenzylamin oder Xylylendiamin zu gewinnen.

Es ist bekannt daß Cyanbenzylamin erhalten wird, wenn man Phthalsäuredinitrile mit Wasserstoff unter Druck bei 10 bis 150 °C in Anwesenheit von Alkoholen oder Kohlenwasserstoffen hydriert, wobei als Katalysatoren Platin oder Palladium auf oxidischen Trägern bzw. auf Kohle (USA-Patentschrift 3 050 533; N. I. Ščeglov, D. V. Sokolskij, ISV Akad. Nauk. Kaz. SSR 1962, 2 [22], 65-69) oder Nickel-Titan-Skelettkatalysatoren (N. I. Ščeglov, D. V. Sokolskij, ISV Akad. Nauk. Kaz. SSR 1962, 2 [22], 65-69) oder auch durch Elemente der Gruppen V bis VIII vergiftete Nickel- oder Kobaltkatalysatoren (japanische Patentschrift 10 133 [65]) verwendet werden.

Andererseits ist es bekannt, daß Xylylendiamin durch katalytische Hydrierung von Phthalsäuredinitrilen bei einem Wasserstoffdruck von 0,7 bis 500 at (britische Patentschriften 968 209, 852 972) und einer Temperatur von 20 bis 210 °C (britische Patentschrift 968 209; USA-Patentschrift 3 069 469), vorzugsweise 80 bis 120 °C, in Anwesenheit von Lösungsmitteln und gegebenenfalls Ammoniak erhalten wird, wenn man in Gegenwart von Kobalt und bzw. oder Nickel (USA-Patentschrift 3 069 469; britische Patentschrift 810 530) enthaltenen Katalysatoren arbeitet. Das Verhältnis von Dinitril zu Lösungsmittel beträgt dabei 1:1 bis 1:10 (USA-Patentschrift 3 069 469), das Verhältnis von Dinitril zu Katalysator 2,5:1 bis 8:1 (britische Patentschrift

852 972). Als Lösungsmittel werden aromatische Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Dioxan, Tetrahydrofuran, Wasser, organische Basen sowie deren Gemische verwendet. Beim Arbeiten in saurer Lösung ist auch die Verwendung von Katalysatoren bekannt, die Palladium, Kobalt oder Nickel auf Trägermaterial enthalten (USA-Patentschrift 2 784 230). Beim Einsatz von Kobaltkatalysatoren wurden, wie aus der Patentliteratur hervorgeht, auch schon Zusätze von Mangan und bzw. oder Chrom sowie geringer Mengen Phosphor-, Schwefel- oder Borsäure in Pyro- oder Polyform (britische Patentschrift 852 972) vorgeschlagen.

Im allgemeinen entstehen bei diesen bekannten Hydrierverfahren neben Xylylendiamin mehr oder weniger große Anteile von Cyanbenzylamin, Methylbenzylamin, sekundären und tertiären Aminen und basischen Kondensationsprodukten (USA-Patentschriften 3 069 469, 2 784 230, 2 970 170), die z.T. nur sehr schwer vom Xylylendiamin abgetrennt werden können.

Nach den geschilderten bekannten Verfahren zur katalytischen Hydrierung von Phthalsäuredinitrilen kann somit entweder vorwiegend Cyanbenzylamin oder vorwiegend Xylylendiamin erhalten werden. Ein Verfahren, mit dem in kontinuierlichem Betrieb durch bloßes Variieren der Reaktionsbedingungen entweder Cyanbenzylamin oder Xylylendiamin in hohen Ausbeuten hergestellt werden kann, ist bisher nicht bekannt geworden.

Zweck der Erfindung ist es, diesen Mangel zu beseitigen. Es bestand somit die Aufgabe, ein Verfahren zu

entwickeln, das es gestattet, in ein und derselben Apparatur unter Verwendung ein und desselben Katalysators wahlweise entweder Cyanbenzylamin oder Xylylendiamin in hoher Ausbeute herzustellen.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur selektiven Hydrierung von Phthalsäuredinitrilen in Gegenwart eines platin- oder palladiumhaltigen Katalysators bei erhöhten Temperaturen und unter erhöhten Drücken in Anwesenheit von Ammoniak und einem Lösungsmittel erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man Isophthalsäure- und bzw. oder Terephthalsäuredinitril bei Temperaturen zwischen 70 und 140 °C in Gegenwart von solchen Katalysatoren der Hydrierung unterwirft, die neben Platin oder Palladium metallisches Nickel auf enthalten.

Mit Vorteil führt man die Hydrierung in Gegenwart von Katalysatoren durch, die 0,05 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 Gew.-% Platin oder Palladium und 40 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 45 bis 80 Gew.-% einen oxidischen Trägermaterial wie Aluminiumoxid Nickel enthalten.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann, im Gegensatz zu den eingangs geschilderten bekannten Verfahren, lediglich durch Änderung der Arbeitstemperatur wahlweise entweder Cyanbenzylamin oder Xylylendiamin kontinuierlich hergestellt werden, wobei die anzuwendenden Drücke nicht kritisch sind.

Es wurde nämlich gefunden, daß man bei Durchführung der Hydrierung unter Verwendung der beanspruchten Katalysatoren im Temperaturbereich von 70 bis 100 °C, vorzugsweise bei Temperaturen von 80 bis 95 °C, in hoher Ausbeute Cyanbenzylamin erhält, während bei Temperaturen zwischen 110 und 140 °C, vorzugsweise zwischen 120 und 130 °C, vorwiegend Xylylendiamin entsteht.

Als Lösungsmittel eignen sich aromatische Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise Toluol und Xylol, oder Alkohole, vorzugsweise Propanol. Das Molverhältnis von Ammoniak zu Dinitril beträgt zweckmäßig mehr als 10 : 1, vorzugsweise 40 bis 60 : 1.

Die erhaltenen Amine sind von hoher Reinheit; so ist beispielsweise das Xylylendiamin nicht durch schwer abtrennbares Cyanbenzylamin, das bei der Polyamidsynthese empfindlich stört, verunreinigt. Sie finden u. a. Verwendung als Desinfektionsmittel, Detergendien, Rostinhibitoren und als Ausgangsstoffe von Fasern, Plasten und pharmazeutischen Produkten.

Beispiel 1:

Durch gemeinsames Füllen von Nickel- und Aluminiumnitrat wurde in an sich bekannter Weise ein 77,5% Nickel enthaltender Katalysator hergestellt und mit Wasserstoff reduziert. 500 g dieses Nickel-Aluminiumoxid-Katalysators wurden zu Zylindern (3 × 3 mm) gepreßt und entsprechend ihrer Wasseraufnahmefähigkeit mit einer wäßrigen Hexachlorplatinlösung, die 2,51 g Platin enthielt, getränkt, anschließend getrocknet, mit Wasserstoff bei 300 °C reduziert und mit Stickstoff, der 0,5 Vol.-% Sauerstoff enthielt, stabilisiert. Der so hergestellte Katalysator hatte folgende Zusammensetzung: 0,5 Gew.-% Platin, 77 Gew.-% Nickel und 22,5 Gew.-% Aluminiumoxid.

In einem Reaktor von 1500 mm Länge und 20 mm lichter Weite wurden 100 ml dieses Katalysators mit Wasserstoff bei 300 °C nachreduziert. Nach Einstellung

einer Hydriertemperatur von 90 °C wurden bei einem Wasserstoffdruck von 220 at stündlich 100 ml einer Lösung, die 10 Gew.-% m,p-Phthalsäuredinitril in Xylol enthielt, und 150 ml Ammoniak geleitet. Die Reaktionsprodukte wurden gekühlt und jeweils 12 Std. gesammelt. Vom gesammelten Produkt wurde zunächst bei 50 Torr das Lösungsmittel abgetrieben; anschließend wurde der erhaltene Rückstand bei 1 bis 3 Torr rektifiziert.

Das auf diese Weise gewonnene Rohamin bestand aus 97% m,p-Cyanbenzylamin, 2% m,p-Xylylendiamin und 1% höheren Aminen. Nach der Destillation wurden 116 g m,p-Cyanbenzylamin (Kp.₁ 115 bis 116 °C, Aminzahl 75,8, d₄²⁰ 1,0765, n_D²⁰ 1,5631) erhalten. Die Ausbeute, bezogen auf eingesetztes Nitril, betrug 93,5%.

Beispiel 2:

In dem Reaktor gemäß Beispiel 1 wurde das gleiche Einsatzprodukt bei einer Temperatur von 120 °C und im übrigen gleichen Reaktionsbedingungen unter Anwendung des gleichen Katalysators der Hydrierung unterworfen.

Das auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 gewonnene Rohamin bestand aus 99% m,p-Xylylendiamin, 1% m,p-Methylbenzylamin und Spuren höherer Amine. Nach der Destillation wurden 124,5 g m,p-Xylylendiamin (Kp.₁ 112 bis 114 °C, Aminzahl 146,7, d₄²⁰ 1,0509, n_D²⁰ 1,5729) erhalten. Die Ausbeute, bezogen auf eingesetztes Nitril, betrug 97,5%.

Beispiel 3 bis 9:

Die Beispiele 3 bis 9 sind in der Tabelle (siehe Blatt I) zusammengefaßt.

Die in den Beispielen 3, 4, 5, 8 und 9 aufgeführten platinhaltigen Katalysatoren wurden analog Beispiel 1 hergestellt. Die Herstellung der in den Beispielen 6 und 7 verwendeten palladiumhaltigen Katalysatoren erfolgte in der Weise, daß 500 g des gemäß Beispiel 1 hergestellten Nickel-Aluminiumoxid-Katalysators entsprechend seiner Wasseraufnahmefähigkeit mit einer wäßrigen Palladium(II)-chloridlösung, die 2,51 g Palladium enthielt, getränkt und, wie im Beispiel 1 beschrieben, weiterverarbeitet wurden.

Die Hydrierung wurde in allen Fällen unter den Bedingungen des Beispiels 1 durchgeführt.

Zum Vergleich wurden die nachstehenden Versuche durchgeführt, wobei für die Hydrierung von m,p-Phthalsäuredinitril Katalysatoren verwendet wurden, die entweder nur Nickel oder nur Platin bzw. Palladium auf einem Aluminiumoxidträger enthielten. Sie zeigen, daß nur bei Verwendung der beanspruchten Katalysatorkombinationen die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabenstellung gelöst wird.

Nickel-Aluminiumoxid-Katalysator

Es wurden 100 ml des nach Beispiel 1 hergestellten Nickel-Aluminiumoxid-Katalysators ohne Zusatz von Platin oder Palladium unter den dort genannten Bedingungen für die Hydrierung verwendet.

Bei einer Hydriertemperatur von 90 °C wurden nur 25 Gew.-% an primären Aminen, bezogen auf das eingesetzte Nitril, neben zähflüssigen, dunkelgefärbten Ölen erhalten. Das Rohamin enthielt laut gaschromato-

graphischer Analyse 46% m,p-Xylylendiamin, 47% m,p-Cyanbenzylamin, 4% m,p-Methylbenzylamin und 3% nicht identifizierte Substanzen.

Bei einer Hydriertemperatur von 120 °C wurde ein Rohamin der Zusammensetzung 93% m,p-Xylylendiamin, 2% m,p-Cyanbenzylamin, 2% m,p-Methylbenzylamin und 3% nichtidentifizierte Substanzen erhalten. Nach der Destillation wurden 108 g m,p-Xylylendiamin gewonnen, was einer Ausbeute von 85%, bezogen auf das eingesetzte Nitril, entspricht.

Platin-Aluminiumoxid-Katalysator

Verwendet wurde ein Katalysator mit 0,5 Gew.-% Platin auf Aluminiumoxid, der durch Tränkung eines Aluminiumoxidträgers mit Hexachlorplatinsäure analog Beispiel 1 hergestellt worden war.

Die Hydrierung wurde bei 90 °C und unter den sonstigen Bedingungen des Beispiels 1 durchgeführt. Als Hydrierprodukt entstanden lediglich geringe Mengen hochviskoser Öle.

Bei einer Hydriertemperatur von 130 °C enthielten die Reaktionsprodukte nur bis zu 5% Amine, bezogen auf das eingesetzte Nitril, die aus m,p-Xylylendiamin, m,p-Cyanbenzylamin, m,p-Methylamin und Kondensationsprodukten bestanden. 95% des eingesetzten Nitrils wurden nicht umgesetzt.

Palladium-Aluminiumoxid-Katalysator

Schließlich wurde die gleiche Hydrierung mit einem Katalysator, der 0,5% Palladium auf Aluminiumoxid enthielt und analog Beispiel 1 hergestellt worden war, bei 90 und 130 °C unter den sonst gleichen Bedingungen durchgeführt. Die jeweils entstandenen Reaktionsprodukte hatten im Prinzip die gleiche Zusammensetzung wie die mit dem Platin-Aluminiumoxid-Katalysator erhaltenen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur selektiven Hydrierung von Phthal-säuredinitrilen in Gegenwart von platin- oder palladiumhaltigen Katalysatoren bei erhöhten Temperaturen und erhöhten Drücken in Anwesenheit von Ammoniak und einem Lösungsmittel, dadurch **gekennzeichnet**, daß man Isophthal- und bzw. oder Terephthalsäuredinitril einer Hydrierung bei Temperaturen zwischen 70 und 140 °C in Gegenwart von Katalysatoren unterwirft, die neben Platin oder Palladium metallisches Nickel auf einem oxidischen Trägermaterial, wie Aluminiumoxid, enthalten.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Hydrierung in Gegenwart von Katalysatoren durchgeführt wird, die 0,05 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 Gew.-%, Platin oder Palladium und 40 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 45 bis 80 Gew.-%, Nickel enthalten.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2 zur Gewinnung von Cyanbenzylamin, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Hydrierung bei Temperaturen zwischen 70 und 100 °C, vorzugsweise bei Temperaturen von 80 bis 95 °C, durchgeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 und 2 zur Gewinnung von Xylylendiamin, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Hydrierung bei Temperaturen zwischen 110 und 140 °C, vorzugsweise bei Temperaturen von 120 bis 130 °C, durchgeführt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch **gekennzeichnet**, daß als Lösungsmittel aromatische Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise Toluol und Xylol, oder Alkohole, vorzugsweise Propanol, verwendet werden.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch **gekennzeichnet**, daß das Molverhältnis von Ammoniak zu Dinitril mehr als 10 : 1, vorzugsweise 40 bis 60 : 1, beträgt.

Hierzu 1 Blatt Tabellen

Tabelle:

Beispiel Nr.	Katalysator	Phthalsäure- dinitril (PhN)	Lösungs- mittel	Molverhältnis Ammoniak : Phthalodinitril	Hydrier- temp. (°C)	Hydrier- produkt	Ausbeute (%)
3	0,05% Pt 77,45% Ni 22,50% Al ₂ O ₃	m-PhN*)	Xylol	50 : 1	95 120	m-CBA1) m-XDA2)	97 96
4	0,05% Pt 53,05% Ni 46,90% Al ₂ O ₃	m,p-PhN*)	Xylol	42 : 1	80 130	m,p-CBA m,p-XDA	80 92
5	2,00% Pt 76,00% Ni 22,00% Al ₂ O ₃	m,p-PhN*)	Xylol	80 : 1	90 120	m,p-CBA m,p-XDA	75 85
6	0,50% Pd 77,00% Ni 22,50% Al ₂ O ₃	m,p-PhN*)	Xylol	62 : 1	90 130	m,p-CBA m,p-XDA	89 92
7	0,50% Pd 77,00% Ni 22,50% Al ₂ O ₃	m,p-PhN**)	n-Propanol	65 : 1	90 130	m,p-CBA m,p-XDA	88 95
8	0,50% Pt 77,00% Ni 22,50% Al ₂ O ₃	p-PhN***)	Toluol	90 : 1	90	p-CBA	79
9	0,05% Pt 77,45% Ni 22,50% Al ₂ O ₃	p-PhN***)	Toluol	100 : 1	90 120	p-CBA p-XDA	84 87

*) 10,0 Gew.-% Dinitril in Xylol
 **) 7,5 Gew.-% Dinitril in Propanol
 ***) 3,0 Gew.-% Dinitril in Toluol

1) CBA = Cyanbenzylamin
 2) XDA = Xylolendiamin